

07;12

О механизме фотохромного процесса в медногалогидных фотохромных стеклах

© В.А. Резников, Л.Е. Соловьев, В.Е. Холмогоров

Санкт-Петербургский государственный университет,
199034 Санкт-Петербург, Россия

(Поступило в Редакцию 5 февраля 1998 г.)

Продемонстрирована существенная роль оксидов меди (в особенности закиси меди) в фотохромизме стандартных стекол ФХС-7. Проведено сравнение спектров поглощения ФХС со спектром стекол с микрочастицами закиси меди и спектрами закиси меди, осажденной на различные подложки. Показано, что твердофазные фотохимические реакции в гетеросистемах ответственны за фотохромизм.

Как было показано в [1,2], при средних и малых дозах облучения светом $\lambda\lambda \geq 300$ nm спектр наведенного поглощения ΔD в стеклах ФХС-7 коррелирует со спектром поглощения наночастиц меди Cu_n в диэлектрической матрице. При этом наблюдаемые смещения максимума полосы в области 2.0–2.17 eV и величины поглощения на ее длинноволновом плече могут быть отнесены за счет различного размера частиц и возможного их поверхностного окисления в окружении оксидов переменной валентности. В рамках фотолитической модели фотохромизма подобие кривых ΔD при различных дозах облучения указывает на преимущественность роста числа частиц Cu_n в сравнении с ростом их размеров.

В зависимости от термической предыстории образцов ФХС-7 в спектрах ΔD наблюдалась также полоса с максимумом 2.53–2.55 eV [2]. Следуя оболочечной модели образования фотолитических Cu_n , правомерно допустить молекулярно-центровую природу указанной полосы, т.е. формирование центров типа Cu_2 или Cu_3 в приповерхностной области светочувствительной фазы CuCl , обогащенной подвижной медью [3], в условиях фотоиндуцированного перераспределения электронной плотности. Учитывая размеры частиц CuCl и наличие фазовой границы (ФГ) с матрицей, необходимо также допустить фотогенерирование равновесных Cl-O центров, например Cl_2O [4], вносящих вклад в суммарный спектр ΔD .

В настоящей работе делается попытка продемонстрировать существенную роль оксидов меди (особенно закиси меди) в фотохромизме медногалогидных стекол, а также механизмы соответствующих фотохимических реакций. Анализ спектров фотохромного поглощения основывается на изучении спектров поглощения оксидов меди, полученных в различных матрицах. В частности, в спектре поглощения термически окисленного в суховоздушной атмосфере полупрозрачного зеркального слоя меди (рис. 1, А), доминирующей является полоса 2.53 eV, на длинноволновом плече которой проявляется структура в области 2.38–2.43 eV. В спектре поглощения катодного осадка оксида меди, получаемой по стандартной электрохимической технологии (рис. 1, В), доминирующей также является эта полоса с полушири-

ной, характерной для аналогичной полосы в спектре наведенного поглощения ФХС-7. Здесь следует отметить, что природа длинноволновых полос в области 1.9–2.17 является предметом дискуссии [5,6]. Селективное облучение образцов ФХС не вполне проясняет природу фотохромизма [7,8].

На рис. 1, С представлены изменения в спектре ΔD ФХС-7 при последовательном равноэнергетическом селективном облучении в спектральных областях 2.45–2.75 eV (кривая 1) и 1.75–2.25 eV (кривая 2). В первом случае облучение приводит к сдвигу максимума полосы в коротковолновую область на 40 meV, ее уширению и росту интенсивности, а также к росту интенсивности поглощения в сине-фиолетовой области спектра. Интенсивность полосы 2.55 eV при этом сохраняется. Последующее облучение в желто-красной области спектра сопровождается ростом интенсивности этой полосы, незначительным уменьшением поглощения в фиолетовой области, а также уменьшением полуширины

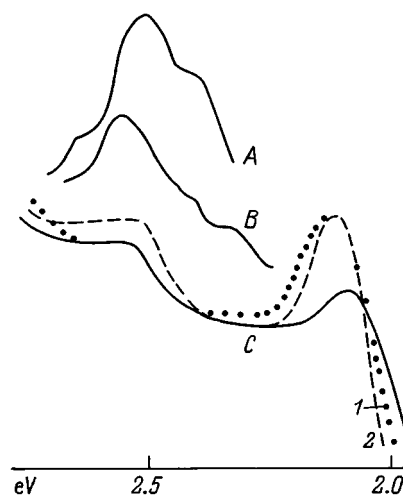


Рис. 1. Спектры поглощения термически окисленной пленки электролитической меди (А) и красного катодного осадка оксида меди (В), а также спектральные изменения фотонаведенного поглощения ФХС-7 (С, сплошная кривая) после дополнительной подсветки синим (1) и красным (2) светом.

длинноволновой полосы и батохромным смещением ее максимума примерно на 20 meV. Описанные результаты с несомненностью указывают на множественную природу процессов, ответственных за фотохромизм.

Значительная зависимость спектра ΔD от температуры в характерном для практического использования температурном диапазоне 250–300 К, в частности нелинейный рост ΔD при понижении температуры, характерный и для галогидосеребряных ФХС [9], не согласуется с ростом эффективности фотолитического процесса при температурном повышении ионной подвижности в AgHal и CuHal. Посредством изменения состава исходной шихты стекла с фазой CuCl могут использоваться как ФХС или как фильтры, отсекающие УФ излучение [10]. Следовательно, эффективность фотохромизма определяется не только наличием светочувствительной фазы. Прямая зависимость температуры плавления этой фазы от ее среднего размера [11], малая инерционность фотохромизма, а также зависимость низкоэнергетической границы фотоактивных квантов от предыстории образца [2] определенно указывают на влияние фазовой границы (ФГ) (матрица–светочувствительная фаза) на эффективность фотохромизма. Ранее на модельных объектах с нанокристаллами (НК) AgI и CuI была показана взаимосвязь фотоиндуцированных процессов с ФГ [12,13]. В частности, пленки с НК AgI и CuI, взвешенными в объеме полостей желатиновой матрицы, фотографически устойчивы и могут использоваться как отсекающие УФ фильтры, однако после термической адсорбции желатина на поверхности НК те же образцы становятся фотографически эффективными. В этом контексте фотолитическое выделение коллоидных и предколлоидных частиц Cu_n на ФГ (как и Cl) со стороны свободной поверхности CuCl маловероятно в связи с пространственным ограничением.

В разностных спектрах поглощения образцов ФХС-7 (рис. 2, А) в спектральной области 2.75–3.17 eV наблюдается полоса, аналогичная высокоэнергетическому участку видимого спектра ФХС-7 с термонаведенной желтой окраской. За исключением полосы 2.97–3.01 eV, спектр "желтизны" коррелирует со спектром экситонов, обнаруженных в стеклянной матрице в [14], тем самым вполне оправданно связывать этот спектр с фазой закиси меди, контактирующей с CuHal [15,16].

В спектрах поглощения светло-желтых промышленных оксидно-медных стекол, подвергнутых вторичной низкотемпературной термообработке [5], помимо характерных для закиси меди полос наблюдаются полосы с максимумами 2.97 и 2.85 eV. Кроме того, полоса 2.97–3.04 eV является доминирующей в спектре водно-аммиачного раствора закиси меди [4]. Предполагая направленность диффузии подвижной меди к ФГ как области искажения однородности электрического потенциала [3,13], полосы поглощения ФХС 2.85–3.0 eV могут быть связаны с медно-оксидными центрами [17]. Следовательно, правомерна оксидно-медная природа как края поглощения ФХС-7, так и спектра ΔD , а также

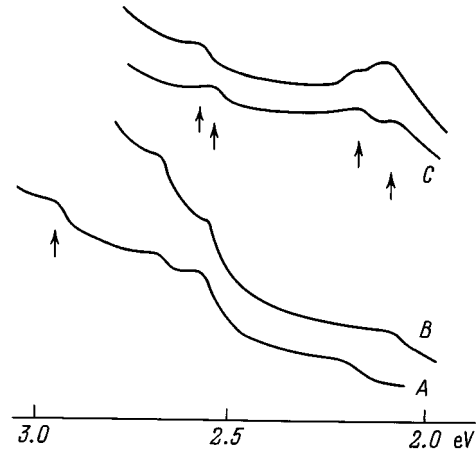


Рис. 2. Спектры термонаведенной "желтизны" в ФХС-7 (А) и фотонаведенного поглощения в ФХС-7 при облучении в полосе 3.4 eV (В) и другого образца ФХС-7 при облучении в полосе 3.4 eV (С, нижняя кривая) и последующем облучении в полосе 2.75 eV (С, верхняя кривая). Все спектры записаны по отношению к необлученным образцам. Спектр "желтизны" записан относительно бесцветного участка.

формирование твердого раствора на ФГ (матрица–CuCl) вследствие концентрирования подвижной меди и связанного с этим кулоновского перераспределения электронной плотности. Возможность фотоиндуцирования твердофазной реакции показана в [8,13]. В то же время фотооблучение может привести и к фазовому разделению твердого раствора [18]. Изменение направленности твердофазной химической реакции и состав получаемого продукта могут существенно зависеть от температуры образца и спектрального состава возбуждающего света [17].

На рис. 2, В представлен спектр ΔD одного из образцов ФХС-7, облученного в полосе 3.4 eV, в котором разрешены полосы 2.72 и 2.58 eV, характерные для Cu_2O [14]. Спектр поглощения другого образца впоследствии был изменен облучением светом 2.75 eV (рис. 2, С), в результате чего произошли гипохромное смещение полосы 2.54 eV на 40 meV и относительный рост интенсивности полосы 2.1 eV на фоне полосы 2.15 eV, которая, как и полоса 2.54–2.58 eV, может быть связана с экситонным поглощением в Cu_2O [14].

Спектры темновой релаксации D для образца ФХС-7, предварительно облученного солнечным светом при 255 К, полученные в режиме нагревания до 280 К, представлены на рис. 3, А. На рис. 3, В приведены спектры ΔD для образца ФХС-7 со слабой светло-желтой окраской, записанные непосредственно после облучения солнечным светом при 285 К и через 30 min. В рамках медной и оксидно-медной природы ΔD полоса 1.9–1.96 eV отвечает центрам $Cu^{2+}-Re$, термодинамическое формирование которых возможно на ФГ при взаимодействии Cu^+ с диссоциирующим Cl–O центром, так как окисление $Cu^+ \rightarrow Cu^{2+}$ хлором на свободной

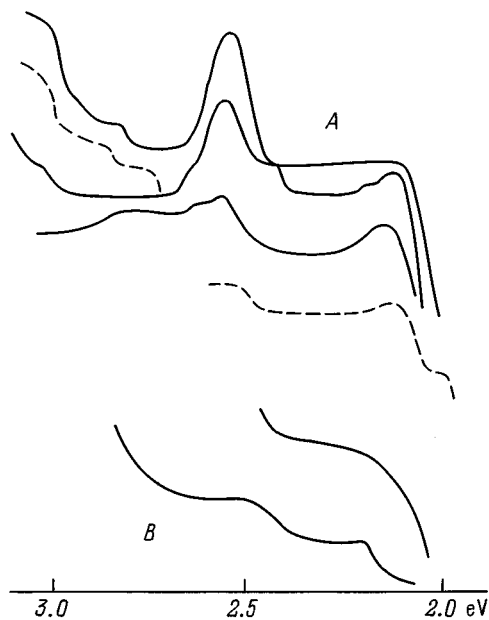


Рис. 3. Сравнительные спектры темновой релаксации фотонаведенного поглощения, записанные в режиме нагрева образца от 255 до 280 К (А): штриховые кривые — отдельные участки спектра, полученные при повторных циклах облучение–релаксация. Спектральные изменения фотонаведенного поглощения для образца ФХС-7 со слабой светло-желтой окраской (В). Все спектры записаны по отношению к необлученным образцам.

поверхности возможно лишь при недостатке меди, что противоречит медно-коллоидной природе полосы 2.1 eV. Полосу 2.38–2.48 eV связывают в [1] с медными центрами молекулярной дисперсности.

Резонансный характер возбуждения полос в спектре ΔD позволяет дать энергетическую оценку полосы 2.38–2.48 eV в рамках предполагаемой модели центров [19]. Энергия связи для Cu_2 и Cu_3 соответственно равна 1.98 и 2.97 [1], тогда энергия связи динамически равновесного центра может рассматриваться как средняя от указанных величин, что составляет 2.475 eV. Энергия сродства Cu_2^+ по аналогии с величиной для Ag_2^+ [19] может быть оценена как $1.5 E_a$ (Cu^0), что составляет 1.845 eV. Энергия связи центра Cu_3 в динамически диссоциированном состоянии может быть оценена как средняя от величин 1.845 и 2.97 eV, т. е. 2.4 eV. Отметим, что среднее значение от 2.97 и 1.23 eV [4] составляет 2.1 eV, тем самым Cu_n на поверхности CuCl может рассматриваться как суперпозиция взаимодействующих между собой Cu_3 , что удовлетворяет модели фазового разделения твердого раствора $\text{CuCl}(\text{Cu})$ [20].

Рост ΔD при облучении сопровождается уменьшением интенсивности и увеличением полуширины полосы 3.2–3.21 eV, связываемой с экситонным поглощением в CuCl [2,7,10,11], а также смещением максимума полосы до 3.24–3.25 eV. По мере релаксации ΔD происходит восстановление спектральных характеристик указанной

полосы. Однако в ряде случаев наблюдается неполная релаксация ΔD в спектральной области полосы Cu_n и связанное с этим неполное восстановление спектральных характеристик полосы 3.2 eV. Аналогичные изменения для этой полосы наблюдались ранее в пленках $\text{CuCl}-\text{CdCl}_2$ [21]. Возможность релаксации ΔD предполагает участие в фотоиндуцированной твердофазной реакции тонкого слоя НК CuCl в области ФГ. В этой связи причинами коротковолнового смещения полосы 3.2 eV могут быть рост влияния структуры подложки с формирующейся фазой закиси меди [12] и изменение относительной концентрации медь–галоген [3].

Для уточнения роли ионной стадии в механизме фотохромизма были получены кривые фотоиндуцированных токов заряда и темнового разряда конденсаторной ячейки с образцами ФХС-7. Близкий к экспоненциальному характер токовых кривых аналогичен кривым кинетики роста и релаксации ΔD [2], что указывает на диффузию ионов и соответствует твердофазной химической реакции. В то же время кривые фототока, полученные в дифференциальном режиме регистрации [22] в ряде последовательных записей (облучение–темновая релаксация), наблюдаются колебания на фоне медленной составляющей тока. По мнению одного из авторов [22], это соответствует кулоновскому отделению заряженных частиц и связанному с этим компенсирующему движению носителей заряда. Подобный процесс возможен лишь на свободной поверхности CuCl и отвечает отделению частиц Cu_n при их резонансном возбуждении и ионизации. В рамках модели фотохромизма как обратимой твердофазной реакции формирования Cu_n на свободной поверхности CuCl является следствием роста концентрации подвижной меди (Cu^+) и ее кулоновского вытеснения от ФГ (CuCl –матрица) вследствие увеличения концентрации h^+ -центров, а также подвижных ионов Na^+ [23]. Напротив, при термическом синтезе фазы Cu_2O при 300–350°C в приповерхностной области CuCl связывание подвижных Cu^+ из CuCl приведет к росту концентрации Na^+ в CuCl (выделение примеси в зону расплава). Низкоэнергетическое возбуждение гетеросистемы $\text{CuCl}(\text{NA})-\text{Cu}_2\text{O}$ вследствие относительно большой энергии диссоциации закиси меди и отсутствия слабосвязанного или свободного кислорода не приводит к редукции закиси меди. Возможность восстановления фотохромных свойств после прогрева желтоокрашенных образцов при 450–500°C означает, что система $\text{CuCl}-\text{Cu}_2\text{O}$ –щелочные оксиды является стеклообразующей. Последнее, в частности, следует из синтеза ионоселективных стекол с большим процентным содержанием CuNaI или Cu_2O .

Из изложенного выше следует, что в ФХС-7 фотохромными свойствами обладает гетеросистема, рассматриваемая в фотоматериалах как структура субстратионоселективный эпитакс [13,18,22], где эпитакс совместно с ФГ является областями накопления фотоиндуцированных и подвижных центров. В [13] показано, что в зависимости от условий на ФГ и химического состава составляющих

гетеросистемы одно и то же вещество может выполнять функции субстрата или эпитакса. В этой связи, учитывая полиморфизм CuHal (в частности, при изменении отношения медь–галоген [3]), обратимость твердофазной фотохимической реакции, а также постоянство отношения медь–кислород в области легкоплавкой фазы вокруг CuCl , можно допустить полиморфизм Cu_2O [24]. Изменение наклона кривой температурной зависимости электропроводности пленок Cu_2O при 350°C [25] также может рассматриваться как признак структурных изменений, например переход части катионов в междоузлия и формирование структуры $\text{Cu}_3\text{O}_2(\text{Cu}_2)$ как промежуточной фазы между Cu_2O и CuO .

В [26] наблюдалось резкое уменьшение ΔD в температурной области $250\text{--}290^\circ\text{C}$.

Здесь целесообразно отметить, что после прогрева ФХС-7 при 300°C наблюдается светложелтое окрашивание с ΔD , характерным для желтоокрашенного Cu_2O . В случае структурного фазового перехода в НК CuCl , возможно в указанной температурной области, наиболее вероятно ожидать длинноволновое смещение края поглощения и рост ΔD [3]. Наиболее вероятно связать термоиндуцированное уменьшение ΔD с очисткой CuCl от собственных или легирующих примесей в случае аморфизации или структурного фазового перехода в материале подложки [27]. Обратимое восстановление температурной зависимости роста ΔD , начиная с 300°C [26], говорит в пользу структурного фазового перехода, когда при повышении симметрии кристаллической решетки увеличивается концентрация катионных вакансий (принцип ионоселективного электрода). В связи с изложенным авторы рассмотрели температурную зависимость спектральных изменений желтой пленки закиси меди на поверхности стекла с электропроводящим покрытием на основе SnO_2 , полученной при катодном осаждении в электрохимической ячейке, можно рассматривать в качестве модельной системы для фазы Cu_2O в ФХС-7. При этом было показано, что в той же температурной области наблюдается уменьшение поглощения в районе $2.75\text{--}3.1\text{ eV}$ и пропорциональный рост поглощения в области $1.9\text{--}2.63\text{ eV}$. Эти изменения обратимы в условиях дефицита кислорода.

Таким образом, в гетеросистеме $\text{CuCl}\text{--}\text{Cu}_2\text{O}$ — матрица вследствие полиморфизма обоих соединений возможны фото- или термоиндуцированное смещение равновесия и изменение направленности твердофазной химической реакции.

Авторы выражают искреннюю благодарность В.А. Цехомскому и А.А. Кулешову за ценные дискуссии и помощь в работе.

Список литературы

- [1] Петров Ю.И. Физика малых частиц. 1982. 389 с.
- [2] Ашкалунин А.Л., Валов П.М., Лейман В.И., Цехомский В.А. // Физ. и хим. стекла. 1995. Т. 10. № 3. С. 325–331.
- [3] Волл В.А. // ЖТФ. 1995. Т. 65. Вып. 10. С. 191–198.
- [4] Свойства неорганических соединений / Под ред. А.И. Ефимова. М.: Химия, 1983. 390 с.
- [5] Коцик И., Небрженский И., Фандерлик И. Окрашивание стекла. М.: Стройиздат, 1983. 211 с.
- [6] Галимов Д.Г., Губайдуллина А.М., Нейч А.И. // Физ. и хим. стекла. 1987. Т. 13. № 1. С. 50–54.
- [7] Глебов Л.Б., Никоноров Н.В., Петровский Г.Т. // ДАН СССР. 1985. Т. 280. С. 1110–1114.
- [8] Марченко В.М. // Физ. и хим. стекла. 1995. Т. 21. № 4. С. 359–372.
- [9] Грачева Л.В., Цехомский В.А. // ОМП. 1977. № 9. С. 29–31.
- [10] Васильев В.И. Канд. дис. Санкт-Петербург, 1996. 155 с.
- [11] Онущенко А.А. Канд. дис. Л., 1989. 128 с.
- [12] Картужанский А.Л., Кудряшова Л.К., Резников В.А. и др. // Опт. и спектр. 1990. Т. 69. № 4. С. 1323–1327.
- [13] Волл В.А., Бармасов А.В., Струц А.В. // Неорган. материалы. 1994. Т. 30. № 6. С. 841–848.
- [14] Гросс Е.Ф., Чжан Гуан-инь, Соловьев Л.Е. // ДАН СССР. 1962. Т. 146. С. 577–580.
- [15] Подорова Е.Е., Цехомский В.А. // Физ. и хим. стекла. 1990. Т. 16. № 4. С. 555–560.
- [16] Голубков В.В., Онущенко А.А. // Физ. и хим. стекла. 1997. С. 389–400.
- [17] Алесковский В.Б. Химия надмолекулярных соединений. СПбРУ, 1996. 253 с.
- [18] Бармасов А.В., Резников В.А. Кристаллизация в твердой фазе. Деп.ВИНИТИ. 1989. № 6859-В89. 29 с.
- [19] Волл В.А. // ФТП. 1995. Т. 29. Вып. 11. С. 2071–2077.
- [20] Слезов В.В., Сагалович В.В. // УФН. 1987. Т. 151. С. 67–93.
- [21] Юнакова О.Н., Милославский В.К., Баярма Гуан-Аджаван // ЖНиПФик. 1990. Т. 35. № 5. С. 369–374.
- [22] Волл В.А., Трофимов О.А. // ЖФХ. 1996. № 2. С. 323–329.
- [23] Голубков В.В., Цехомский В.А. // Физ. и хим. стекла. 1986. Т. 12. № 2. С. 206–215.
- [24] Сугасака К., Фудзии А., Като С., Мидзугути Д. // РЖХим. 1970. № 5Б785.
- [25] Кржижановский Р.Е., Штерн З.Ю. Теплофизические свойства неметаллических материалов. Л.: Энергия, 1973. 333 с.
- [26] Горбатова С.Б., Зябнев А.М., Краевский С.Л. // Физ. и хим. стекла. 1993. Т. 19. № 2. С. 266–271.
- [27] Картужанский А.Л., Кудряшова Л.К., Бармасов А.В., Резников В.А. // Опт. и спектр. 1989. Т. 66. № 2. С. 332–335.